

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 963**

21 Número de solicitud: 201731000

51 Int. Cl.:

C13B 10/00 (2011.01)

C13B 20/12 (2011.01)

C13B 20/16 (2011.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

01.08.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

14.11.2017

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

01.12.2017

Fecha de concesión:

28.05.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

04.06.2018

73 Titular/es:

**GREGORIO MARTÍNEZ-FORTUN, S.L. (100.0%)
C/ MARCONA Nº 7
30593 LA PALMA - CARTAGENA (Murcia) ES**

72 Inventor/es:

**MARTÍNEZ-FORTUN PÉREZ, Gregorio ;
LÓPEZ SÁNCHEZ, José Ignacio y
MARTÍNEZ-FORTUN HERNÁNDEZ, José María**

54 Título: **JARABE DE SABOR Y OLOR AGRADABLES CONTENIENDO CARBOHIDRATOS, MICRONUTRIENTES, Y POLIFENOLES REFINADOS NATURALES DE LA ALGARROBA, Y MÉTODO PARA SU OBTENCIÓN**

57 Resumen:

Un jarabe de sabor y olor agradable conteniendo carbohidratos, micronutrientes y polifenoles hidrosolubles refinados naturales de la vaina de algarroba y proceso para su obtención.

El jarabe comprende 20-55% sacarosa, 5-20% glucosa, 2-18% fructosa, 0.3-5% otros azúcares, 6-19% ciclitoles (principalmente D-Pinitol), 0.4-3.5% potasio, 0.35-4% compuestos fenólicos refinados y 0.3-8% impurezas orgánicas e inorgánicas.

El procedimiento engloba la extracción acuosa de los componentes hidrosolubles presentes en la vaina de la algarroba, la purificación mediante ultrafiltración por membranas, y el refinado con agentes adsorbentes, a fin de separar los componentes deseados de aquellos otros que no lo son.

El campo de aplicación del jarabe obtenido es igual al de otros azúcares y jarabes azucarados naturales.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 641 963 B2

DESCRIPCIÓN

JARABE DE SABOR Y OLOR AGRADABLES CONTENIENDO CARBOHIDRATOS, MICRONUTRIENTES, Y POLIFENOLES REFINADOS
5 NATURALES DE LA ALGARROBA, Y MÉTODO PARA SU OBTENCIÓN.

SECTOR DE LA TÉCNICA

C13B 20/00; Purification of sugar juices [2011.01]

C13B 20/16; By physical means, e.g. osmosis or filtration [2011.01]

10 C13B 20/12; Using adsorption agents, e.g. active carbon [2011.01]

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La algarroba viene aplicándose como producto alimentario desde la antigüedad. De hecho, es conocida la existencia de jarabes procedentes de
15 algarroba que se comercializan principalmente en países mediterráneos, como por ejemplo Italia, Marruecos, Portugal e incluso España, entre otros, en forma de jarabes azucarados de algarroba. Sin embargo, estos corresponden al resultado de evaporar agua sobre el primer extracto acuoso de la vaina de algarroba sin purificar, conteniendo una mezcla de todos los elementos
20 solubles en agua que existen en la vaina de algarroba, dando como resultado composiciones con un fuerte color oscuro, las cuales aunque de sabor dulce por su alto contenido en azúcares, mantienen fuertes tonalidades de sabor y olor desagradables características de la algarroba, tal como se ha descrito anteriormente en el estado del arte (véase por ejemplo la patente
25 ES2060544A1 y los documentos citados en ella).

Además, en el estado del arte se encuentra descrita una solución para el aprovechamiento de los azúcares naturales de la algarroba, mediante la obtención de un jarabe incoloro e inodoro que contenga los azúcares procedentes de la algarroba en forma natural (este jarabe y su obtención están

descritos en la patente ES2060544A1). Sin embargo, esta solución tiene importantes inconvenientes:

- a) Por un lado, reduce drásticamente el contenido de micronutrientes (desmineralizado) y de compuestos polifenólicos del producto, disminuyendo así de forma dramática, como razonaremos *in-extenso* más adelante, las propiedades nutritivas del producto con respecto de las que posee la algarroba de forma natural o el sirope de algarroba bruto previamente comentado (Int. J. Food Sci. Nutr., 2007, vol. 58 (8), 652-658; Int. J. Mol. Sci. 2016, 17(11), 1875 (1-20)).
- b) Por otro lado, complica el proceso de obtención de dicho jarabe azucarado de tal forma que resulta poco eficiente y de un alto impacto medioambiental (tal como ha sido descrito en el estado del arte, por ejemplo en la patente ES2284381A1), haciéndolo poco competitivo frente a otros azúcares. Esto es así principalmente porque para los procesos de decolorado y desmineralizado que se proponen en la mencionada solución (ES2060544A1) se hace necesario la utilización de resinas de intercambio iónico, las cuales han de ser regeneradas con disoluciones ácidas, básicas y/o de alto contenido en sales minerales (salmueras), generándose residuos (salmueras sucias) de difícil gestión y muy contaminantes. Aunque se ha propuesto una posible solución técnica a este inconveniente mediante el empleo de una etapa de extracción en fluidos supercríticos de los carbohidratos de la algarroba (véase la patente ES2284381A1), la misma no está exenta de serias limitaciones que dificultan el traspaso a escala industrial, relacionadas con las complejas y costosas instalaciones requeridas para el trabajo con fluidos en condiciones supercríticas, como por ejemplo altas presiones, altas temperaturas, elevados requerimientos de seguridad y costes de producción muy altos (ver por ejemplo: Anales RSEQ, Octubre-Diciembre 2003, Nº 4, 15-23). Aunque el empleo de fluidos supercríticos en las industrias farmacéutica y alimentaria se ha incrementado en los últimos años, se mantiene acotado a productos de muy alto valor añadido por las razones comentadas, una condición a priori no satisfecha por los azúcares o jarabes azucarados, que van dirigidos por lo

general a mercados de grandes volúmenes donde hay una alta competencia entre productos de distinta procedencia.

El uso de la algarroba se remonta al antiguo Egipto, quienes recogían sus frutos para el ganado, entre otros usos. La semilla también ha sido utilizada antiguamente como unidad de peso por pueblos árabes, quienes la denominaban “karat”, tomándola como estándar de peso frente al oro y piedras preciosas (ver por ejemplo, Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 2016, 15 (1), 63-72) Además, desde sus inicios el fruto del árbol de la algarroba ha sido empleado como alimento, en gran parte debido a su alto contenido en azúcares. Sin embargo, en la actualidad, su empleo se limita mayoritariamente a la semilla, la cual representa únicamente el 10% del peso del fruto, de donde se extrae el LBG (E410), usado como espesante, estabilizante y aromatizante en industrias alimentarias, farmacéuticas y cosméticas principalmente. El resto del fruto, la vaina, representando en torno al 90% en peso, se emplea ha venido empleando hasta la actualidad principalmente como subproducto para alimentación animal. Sin embargo, esto está cambiando recientemente ya que la vaina del fruto del algarrobo es rica en una amplia gama de compuestos de alto valor nutritivo y de propiedades bioactivas saludables, en especial su contenido en polifenoles bioactivos, y también en ciclitoles (principalmente D-Pinitol) y sales minerales (véanse por ejemplo revisiones científicas de gran actualidad y de alto impacto como: Int. J. Food Sci. Nutr., 2007, vol. 58 (8), 652-658; Int. J. Mol. Sci. 2016, 17(11), 1875 (1-20)). Debido a ello, un número importante de investigadores han recomendado recientemente la inclusión de este producto en la dieta, alegando acerca de las propiedades beneficiosas que aporta, tales como el control de la diabetes, la prevención de problemas cardíacos, la menor frecuencia de determinados tipos de cáncer, o sus propiedades anti-inflamatorias, entre otras ((Int. J. Food Sci. Nutr., 2007, vol. 58 (8), 652-658; Int. J. Mol. Sci. 2016, 17(11), 1875 (1-20)). Es por ello que el objeto de la presente invención se centra en la obtención de un jarabe azucarado de algarroba de alto valor añadido, que por un lado tiene un olor, color y sabor agradables, pero que a su vez respeta las cualidades nutritivas y saludables que el producto presenta en su origen, un problema que hasta la

presente invención estaba sin resolver.

Adicionalmente, el aprovechamiento de la vaina del algarrobo para la obtención de productos de valor añadido como el que aquí se presenta, tiene previsiblemente un impacto positivo al estimular la creación de cultivos del algarrobo, que han demostrado poseer una huella de carbono inferior a otros cultivo al realizar el análisis del ciclo de vida y de huella de carbono (véase Chem. Eng. Trans. 2010, 21, 613-618).

En la literatura científica se ha encontrado que la ultrafiltración por membranas tiene potencial aplicación en la mejora de los procesos tradicionales de purificación de azúcar de caña (Véase por ejemplo la siguiente referencia: Sep. Pur. Technol. 2001, Vol. 21 (3), 247-259), y también en la separación de carbohidratos y polifenoles de ciertos jugos de frutas (referencia Inter. Scholar. Sci. Res. Innovation 2007, vol 1 (10), 115-122). Sin embargo, no hemos encontrado ninguna referencia sobre su aplicación a la purificación de jarabes azucarados de algarroba. Sorprendentemente, en el transcurso de nuestras investigaciones encontramos que mediante una operación de ultrafiltración en membranas era posible la purificación del jugo procedente de la extracción acuosa de los compuestos hidrosolubles de la vaina de la algarroba, azúcares, ciclitos (mayoritariamente D-Pinitol), micronutrientes y polifenoles refinados, de tal forma que son separados de forma sencilla y muy eficiente de los compuestos no deseados que le darían color negro, y sabor y olor desagradables, permitiendo la obtención de forma económica y con mínima generación de residuos de un jarabe de sabor y olor agradables, el cual contiene carbohidratos, micronutrientes y polifenoles hidrosolubles refinados naturales de la vaina de algarroba.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

Esta invención se relaciona con un jarabe de sabor y olor agradables, el cual contiene carbohidratos, micronutrientes y polifenoles hidrosolubles refinados naturales de la vaina de algarroba y con un proceso para la obtención del mismo. El jarabe objeto de la presente invención se obtiene mediante un

proceso de extracción acuoso de la pulpa de la algarroba, y posterior aplicación de métodos físicos de refinado, concretamente ultrafiltración y adsorbentes neutros, evitando las resinas catiónicas fuertes que se describen en el estado del arte (ES2060544A1), columnas de intercambio iónico decolorantes y
5 desmineralizantes, ya que estas reducen drásticamente las cualidades nutritivas del producto, elevan su coste de producción y generan importantes residuos, de tal forma que con el proceso de la presente invención el jarabe obtenido contiene finalmente los minerales y carbohidratos hidrosolubles de la pulpa de la algarroba y además una parte importante de los compuestos
10 polifenólicos que como hemos dicho anteriormente son saludables, pero sin embargo nuestro jarabe queda libre de aquellos otros compuestos que le confieren a los jarabes tradicionales de algarroba unas propiedades organolépticas negativas, como por ejemplo un color negro intenso, así como olor y sabor desagradables.

15 Los campos de aplicación del producto proporcionado por la presente invención hay que contemplarlos en aquellos usos similares a los de otros azúcares y jarabes azucarados, incluidos los jarabes azucarados incoloros e inodoros procedentes de la algarroba descritos en el estado del arte, pero con los siguientes beneficios: i) Menor coste de producción que los jarabes
20 azucarados conocidos, incluido menor coste de producción que los jarabes azucarados incoloros e inodoros de algarroba (aproximadamente un 40% menor que este último); ii) Menor impacto ambiental en su producción que los jarabes azucarados conocidos, incluidos los jarabes azucarados incoloros e inodoros de algarroba (consumo aproximado de energía un 50% menor y de
25 agua un 45% menor, en comparación con este último) ii) Propiedades organolépticas adecuadas para una utilización más extensa que el jarabe de algarroba tradicional de color negro y de sabor y olor desagradables y iii) Mejores características nutricionales que los jarabes azucarados incoloros e inodoros de algarroba descritos en el estado de arte, por su contenido en
30 micronutrientes y en polifenoles refinados.

Para la obtención de este producto, un jarabe de algarroba de color,

sabor y olor agradables, el cual contiene carbohidratos, micronutrientes y polifenoles hidrosolubles refinados naturales de la vaina de algarroba, se realizaron una serie de trabajos de investigación dirigidos a la obtención de un extracto natural de algarroba en el que se hubieran eliminado de forma simple y eficaz por métodos físicos las características negativas del jugo, como son su intenso color negro, así como su olor y sabor excesivamente intenso y amargo, pero, en contraposición con el estado del arte (ES2060544A1), que esto se llevase a cabo de forma selectiva, a fin de que permaneciesen en el jarabe no solo carbohidratos y ciclitols (principalmente D-Pinitol), sino también los micronutrientes (p. ej. sales minerales, ya que la vaina de algarrobo es muy rica en, por ejemplo potasio que tiene importantes funciones a nivel muscular y del sistema nervioso), y una parte de los polifenoles hidrosolubles, por sus beneficios probados en la salud (véase por ejemplo Int. J. Food Sci. Nutr., 2007, vol. 58 (8), 652-658; Int. J. Mol. Sci. 2016, 17(11), 1875 (1-20)). Para ello, se investigaron nuevas técnicas, como son la ultrafiltración con membranas, que permiten discriminar entre permeado (caldo obtenido) y rechazo (caldo sobrante) por rango de tamaños moleculares, y el uso de agentes adsorbentes, evitando en todo caso las resinas catiónicas y las desmineralizantes descritas en el estado del arte ya que conllevan los inconvenientes de un elevado costo de producción y de una importante generación de residuos con alto impacto ambiental.

Para la obtención del producto según esta invención con las propiedades anteriormente citadas, el problema a resolver estaba focalizado en conseguir un proceso técnicamente realizable que permitiese de forma rentable, eficiente y medioambientalmente amigable, obtener los azúcares, ciclitols (principalmente D-Pinitol), micronutrientes y polifenoles saludables que la algarroba posee de forma natural, pero de tal forma que el jarabe obtenido tuviese unas cualidades organolépticas y nutricionales adecuadas, es decir, que fuese de sabor y olor agradable y de color aceptable comercialmente, no negro intenso, a la vez que, como hemos dicho, no hubiese una merma drástica en sus cualidades beneficiosas para la salud con respecto de la materia prima original, la cual posee grandes bondades nutricionales que

interesa preservar. Por lo tanto, todos los esfuerzos de investigación y desarrollo se focalizaron en estos puntos.

Con respecto a la fase de extracción de los compuestos orgánicos hidrosolubles y de las sales minerales, es sabido que la pulpa de la algarroba
5 está formada por una multitud de células delimitadas por una pared celular permeable a las sustancias disueltas, pero que si embargo existe también una membrana ectoplásmica la cual antes de la maduración del fruto parece ser únicamente permeable al agua, pero no a las sustancias disueltas. Se sabe también que en el fruto seco, dicha membrana ectoplásmica pierde esa
10 propiedad, permitiendo el paso de ciertas moléculas hidrosolubles, como son los azúcares.

En el transcurso de nuestras investigaciones descubrimos que al igual que los carbohidratos, las sales minerales de interés (micronutrientes), así como los polifenoles hidrosolubles saludables que deseamos extraer y
15 conservar en el jarabe, son extractables de la vaina de la algarroba con agua a temperaturas normales, haciendo innecesaria la elevación de temperatura, lo cual es una ventaja con respecto de la obtención de azúcares de otras fuentes naturales, como la remolacha (véase por ejemplo la información contenida en ES2060544A1 y los documentos citados en ella).

Con respecto de la purificación del mosto, o jugo resultante de la extracción acuosa de la pulpa de la algarroba, existen una gran variedad de agentes y procedimientos descritos en el estado del arte para las etapas de filtración gruesa, filtración fina, clarificado, decolorado y desodorizado, como la purificación con lechada de cal, cal y alúmina, bentonitas, carbón activo,
25 resinas de intercambio y desmineralizantes o combinación de las anteriores. Sin embargo, ninguna de ellas por sí solas ni en su combinación, proporciona el producto deseado, un jarabe de algarroba de color adecuado para la industria alimentaria, no negro, y de sabor y olor agradables, el cual contenga no solo carbohidratos, sino también micronutrientes y polifenoles hidrosolubles
30 refinados naturales de la vaina de algarroba.

Tras continuar con nuestras investigaciones, se comprobó de forma sorprendente que la purificación del jugo de la primera extracción mediante el empleo de ultrafiltración por membranas, daba unos resultados excelentes en la separación de aquellas especies orgánicas e inorgánicas que se deseaban
5 (carbohidratos, ciclitos como D-Pinitol, micronutrientes y polifenoles hidrosolubles refinados) selectivamente con respecto de aquella otra parte importante de especies orgánicas no deseadas, que eran en su mayoría las responsables de las propiedades organolépticas negativas. Sorprendentemente, se descubrió también que este jugo permeado de
10 ultrafiltración en membranas, se podía refinar aún más en sus cualidades organolépticas, hasta obtener tonalidades de sabor y olor más apetecibles, mediante una simple y muy eficiente operación de paso por una columna rellena de un agente adsorbente, sin pérdida en sus propiedades nutricionales. Aunque la aplicación de estos agentes adsorbentes neutros ha sido reportada
15 en el estado del arte como muy desventajosa, por su alta ineficiencia, cuando se usa sobre jugo procedente del extracto acuoso bruto de la algarroba (véase la información contenida en la patente ES2060544A1), descubrimos de forma inesperada que al aplicar sobre el jugo previamente ultrafiltrado algunos de estos agentes adsorbentes, estos aumentaban de forma muy notable su
20 eficacia, y además, su regeneración posterior se podía llevar a cabo de forma simple y eficaz, mediante procesos respetuosos con el medioambiente, con prácticamente nula generación de residuos. Entre los agentes adsorbentes ensayados con éxito se encuentran carbón activo y resinas adsorbentes neutras (no catiónicas, aniónicas, ni desmineralizantes), que como se ha dicho
25 vieron incrementada enormemente su eficiencia al recibir el jugo tras la operación de ultrafiltración en membranas, con respecto de los ineficientes resultados que se obtienen al pasar el jugo no ultrafiltrado.

Concretamente, de acuerdo a la presente invención la purificación del jugo, resultante del extracto acuoso de la vaina de algarroba, mediante
30 ultrafiltración por membranas y posterior contacto con un agente adsorbente, se llevó a cabo de la siguiente forma:

El jugo prefiltrado (filtrado grueso) es conducido hasta un equipo de ultrafiltración por membranas, constituido de: i) dos depósitos, uno de entrada y recepción del jugo recirculado, y otro de salida del jugo permeado, ii) un paso por membranas donde tiene lugar la ultrafiltración y iii) una bomba que
5 mantiene el jugo en recirculación así como la presión y caudales adecuados.

Sorprendentemente, las membranas empleadas para una separación a nivel molecular de los compuestos de interés, de aquellos otros compuestos no deseados, son las de tamaños de poro en el rango de 1 KDalton (1000 dalton) a 150 KDalton, más específicamente aquellas de en torno a 1, 5, 8, 15, 50 y
10 150 KDalton, obteniéndose los mejores resultados con la membrana de tamaño de poro de 1 KDalton o menor. Esta etapa de ultrafiltración en membrana se trata de un proceso de purificación en continuo, ya que el volumen a la salida de jugo permeado y purificado, es repuesto en el depósito de entrada con jugo virgen de la primera extracción.

Tras la ultrafiltración en membrana, el jugo obtenido posee un color amarillo-anaranjado. Este producto se puede concentrar (evaporar agua) hasta los grados Brix deseados, preferiblemente entre 65-75 Brix, obteniéndose un jarabe color miel apetecible, de cualidades organolépticas agradables, ya que su olor y sabor se han visto considerablemente mejorados con respecto del
20 jugo de partida que daría lugar al jarabe o sirope tradicional de algarroba.

Más aún, el tratamiento con agentes adsorbentes del jugo obtenido tras la operación de ultrafiltración en membranas, tales como carbón activo o resinas adsorbentes no catiónicas, aniónicas ni desmineralizantes, da lugar a un producto aún más refinado, con tonalidades de color, olor y sabor más
25 suaves. Sorprendentemente, en nuestras investigaciones descubrimos que los agentes adsorbentes empleados aumentaban enormemente su eficacia y capacidad de actuación, al usarlos sobre el jugo ultrafiltrado en membrana, con respecto de su uso sobre el jugo no ultrafiltrado, con capacidades de refinado para volúmenes de jugo entre 10 y 50 superiores de acuerdo a la presente
30 invención. De esta forma, en nuestra invención el empleo de este tipo de agentes adsorbentes, que no está recomendado en el estado del arte para el

procesado de jarabes azucarados de algarroba, pasa a ser una operación recomendable tras la ultrafiltración, ya que es eficiente (permite el tratamiento de grandes volúmenes de jugo), económicamente viable (se necesita entre 10-50 veces menos de agente adsorbente que sin ultrafiltración previa y además este agente pasa a ser fácilmente regenerable) y medioambientalmente respetuosa (los residuos generados por regeneración de los adsorbentes son prácticamente nulos). Todo ello, de acuerdo a lo descrito en la presente invención, realizando una operación de ultrafiltración en membrana previamente al empleo de los agentes adsorbentes. Los agentes adsorbentes empleados con resultado satisfactorio fueron: carbón activo, bentonitas, así como resinas adsorbentes neutras, que mejoran además el proceso de forma notable con respecto a las resinas iónicas usadas en el estado del arte (ES2060544A1). Así, empleamos con buen resultado entre otras resinas neutras, las siguientes: resinas de poliestireno, resinas de poliestireno entrecruzado con divinilbenceno, resinas acrílicas y resinas basadas en ciclodextrinas. Los mejores resultados se obtuvieron al emplear como adsorbente carbón activo, tanto en polvo como granular.

Concretamente, el jugo ultrafiltrado en membrana se hace pasar a través de una columna rellena de carbón activo granular de procedencia vegetal a base de corteza de coco. Durante el paso del jugo una parte de las moléculas colorantes que han sobrevivido al paso por la ultrafiltración acompañando a los carbohidratos y minerales, son frenadas por adsorción parcial en la superficie del agente adsorbente, en este caso carbón activo, debido a interacciones electrostáticas débiles de tipo Van-der-Waals. Sin embargo, los carbohidratos y los micronutrientes, de gran afinidad por la fase líquida (acuosa), pasan a través de la columna sin apenas ser retenidas. Como consecuencia, el jugo a la salida tiene una carga menor de aquellas moléculas colorantes que además son las que le infieren aún una determinada, aunque baja ya, tonalidad amarga a algarroba. La ventaja de usar agentes adsorbentes neutros como los comentados en la presente invención (carbón activo, bentonitas o resinas neutras), es que la adsorción de las moléculas colorantes es débil y por lo tanto, el agente adsorbente se puede regenerar fácilmente invirtiendo el

proceso, es decir provocando la desorción con agua caliente o mezclas hidroalcohólicas, sin necesidad de empleo de salmueras, o disoluciones ácidas o básicas de elevado coste e impacto ambiental, que sería el caso en las resinas iónicas y desmineralizantes.

5 El jarabe así obtenido, tras concentrar evaporando agua hasta los grados Brix deseados, es un jarabe natural de algarroba, de color miel, de olor y sabor agradables, conteniendo carbohidratos (sacarosa, glucosa y fructosa), ciclitoles (principalmente D-Pinitol), micronutrientes (p. ej. alto contenido en potasio), y polifenoles refinados saludables, el cual presenta las siguientes
10 ventajas en comparación con los jarabes existentes procedentes de algarroba:

1) Sobre el jarabe bruto de algarroba:

Eliminación del color negro intenso, y de las características de sabor y olor desagradables que dificultan su comercialización como jarabe azucarado.

2) Sobre el jarabe totalmente incoloro y desmineralizado de algarroba
15 descrito en el estado del arte (ES2060544A1):

Mejores propiedades nutricionales y propiedades saludables, por su aporte en micronutrientes esenciales como potasio y por su contenido en polifenoles refinados. Menor coste y menor impacto ambiental en su producción.

20 Por lo tanto, y de acuerdo con un primer aspecto, la presente invención proporciona un jarabe natural de algarroba constituido por los siguientes componentes:

Sacarosa: 20-55%

Glucosa: 5-20%

25 Fructosa: 2-18%

Otros azúcares: 0.3-5%

Ciclitóles (principalmente D-Pinitol): 6-19%

Potasio: 0.4-3.5%

Compuesto fenólicos (flavonoides, flavanoles glicosilados y taninos hidrolizables): 0.35-4%

5 Impurezas orgánicas e inorgánicas: 0.3-8%

10 En donde los porcentajes están expresados en peso de la materia seca y los intervalos dados de tal forma que se contemplen las posibles variaciones lógicas debidas a la particular procedencia de cada fruto, como su variedad, los parámetros que afectan a la cosecha (lluvias, terreno, etc.), entre otros.

Adicionalmente, y de acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para la obtención del extracto natural de la algarroba de la composición mencionada más arriba, el cual engloba las siguientes etapas:

- 15
1. Limpieza de la algarroba.
 2. Troceado grueso.
 3. Separación de vaina y simiente.
 4. Troceado fino.
 5. Extracción acuosa de los componentes hidrosolubles de la
- 20
- vaina.
 6. Prensado.
 7. Filtrado grueso.
 8. Ultrafiltración en membranas.
 9. Tratamiento con un agente adsorbente.

10. Concentración.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

DIAGRAMA DE PROCESO.

- 5 Figura 1. Diagrama de las etapas constituyentes del proceso.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

1. Limpieza de la algarroba.

El fruto de la algarroba procede del campo, por lo que viene generalmente acompañado de una serie de elementos extraños, ajenos al fruto
5 como puede ser tierra, piedras, ramas o posibles elementos metálicos, entre otros. Por ello, la primera operación a realizar es la limpieza de todos estos elementos ajenos al fruto de algarroba, para obtener un fruto limpio, permitiendo la entrada en la fase de troceado en condiciones adecuadas de higiene. Esta limpieza se lleva a cabo tanto manualmente como
10 mecánicamente en el caso de objetos metálicos.

2. Troceado grueso.

El troceado se lleva a cabo en un molino de martillos, ajustado para romper la vaina en los pedazos de tamaño adecuado, sin dañar en la medida de lo posible la semilla o garrofín, el cual se separa intacto de la vaina. De esta
15 forma se obtiene una vaina de algarroba troceada de tamaño excesivamente grueso para la extracción acuosa (diámetro en torno a 2 cm). Este diámetro es excesivo para la extracción ya que tamaños más gruesos requieren tiempos de extracción más largos para que el agua penetre en el interior de la vaina y los productos solubles se difundan en la fase acuosa. Sin embargo, un troceado de
20 la vaina más fino no es posible en este punto ya que esto provocaría la ruptura de la simiente, comprometiendo su aprovechamiento.

En cuanto a las condiciones de operación es preciso evitar calentamientos en esta etapa por fricción que puedan llevar a una elevación de la temperatura y degradación de los azúcares. Así, la temperatura se controla
25 en todo momento para que se sitúe por debajo de 40 °C.

3. Separación de vaina y simiente.

El producto obtenido tras la anterior etapa de troceado grueso, va a parar a un tamizador que separa la simiente de los trozos de vaina gruesos.

Este tamizador actúa automáticamente por un sistema de vibración por muelles accionado por un motor de bajo consumo.

4. Troceado fino.

Los trozos de vaina gruesos son llevados a un nuevo martillo troceador que ahora sí, los tritura hasta el tamaño adecuado para una correcta operación de extracción (aproximadamente 0.5 centímetros de diámetro). Un triturado excesivo genera una gran cantidad de finos que complican posteriormente los procesos de filtrado. Por lo tanto, el tamaño del troceado se ajusta a una situación de compromiso, en la que los tiempos de extracción no sean demasiado largos, pero la cantidad de finos producida no sea excesiva.

Al igual que en el troceado grueso, en cuanto a las condiciones de operación es preciso evitar calentamientos por fricción, controlando en todo momento que la temperatura no exceda de 40 °C.

5. Extracción acuosa de los componentes hidrosolubles de la vaina.

La extracción se lleva a cabo en un reactor discontinuo, con una relación entre vaina troceada y agua de entre 1.3 y 3 litros de agua por cada kilogramo de vaina troceada. Los tiempos de contacto al disponer de una buena agitación son bajos, en torno a 30-45 minutos, insuficiente para la proliferación de microorganismos, evitando fermentaciones indeseadas y otros procesos biológicos anómalos. La temperatura para la extracción se sitúa entre 15 y 35 °C.

6. Prensado.

Teniendo en cuenta que la vaina de algarroba tiene una alta tendencia a absorber humedad, con capacidad para retener en torno a su peso en agua, y que el rendimiento del proceso depende en gran parte de la eficacia de esta etapa de separación del jugo de la materia orgánica vegetal residual, está claro que es fundamental emplear un método de prensado lo más eficiente posible.

En el transcurso de nuestras investigaciones se probaron métodos de

prensado industriales en continuo y discontinuo, obteniendo resultados satisfactorios con prensas de rodillos y de pistón, con la diferencia de que la primera trabaja en continuo y la segunda en discontinuo.

La temperatura para esta operación de prensado se sitúa entre los 15 y los 35 °C y los tiempos dependen de forma importante del tipo de prensa empleado.

7. Filtrado grueso.

El jugo obtenido tras la operación de prensado arrastra una cantidad importante de sólidos de tamaños variados. Estos han de ser retirados antes de pasar a la siguiente etapa de ultrafiltración por membranas, ya que de no ser así ocasionarían problemas importantes.

En el transcurso de nuestras investigaciones descubrimos que es fundamental que el filtrado grueso se lleve a cabo de forma secuencial, hasta el grado de fineza final requerido. Es decir, que una serie de tamices de grosor cada vez más fino han de ser usados, ya que si se emplea únicamente la criba más fina de primeras, el caldo obtenido tendrá la misma calidad, pero el filtro sufrirá de obstrucciones repetidas que harán impracticable la operación de manera fluida.

Tras diversos ensayos, encontramos que una secuencia de tamices efectiva que permite trabajar en continuo de forma fluida, engloba filtrado a 300, 100 y 40 micras aproximadamente. Además, en el mercado existen soluciones variadas que permiten la limpieza mecánica de los tamices de forma continua, sin que la producción deba detenerse en tiempos lógicos de trabajo.

El jugo así obtenido tiene todavía una carga importante de sólidos en suspensión de tamaño inferior a 40 micras, aunque esta es mucho más baja que la inicial, y no supone un problema grave para la siguiente etapa de ultrafiltración por membranas, ya que no es capaz de obstruir los conductos en las membranas, que tienen un diámetro mucho mayor, y tampoco suponen una merma limitante en la fluidez del jugo, que debe estar continuamente

recirculando por acción de una bomba. No obstante, el jarabe final debe estar libre de partículas en suspensión y por ello, a fin de determinar la naturaleza y proporciones de las mismas y afinar así en su retirada tras esta operación de filtrado grueso, llevamos a cabo un análisis de tamaño de partícula por métodos de dispersión de luz, encontrando que las mismas se hayan en proporciones aproximadas de entre un 2-7%, con tamaños siempre superiores a 0.1 micras.

8. Ultrafiltración en membranas.

El jugo obtenido tras la operación de filtrado grueso es conducido hasta el depósito de entrada al equipo de ultrafiltración por membranas. En este punto el jugo contiene, por un lado partículas en suspensión de menos de 40 micras y no mayores a 0.1 micras, y por otro lado, especies disueltas, orgánicas (carbohidratos, ciclitos como D-Pinitol y polifenoles principalmente), e inorgánicas (entre ellas iones potasio, magnesio y calcio). Este jugo se puede concentrar, de donde se obtendría un sirope azucarado de algarroba tradicional (azucarado por su alto contenido en azúcares), color negro, de sabor y olor muy intensos a algarroba. Sin embargo, ese producto tiene aplicaciones limitadas como ya se ha razonado extensivamente con anterioridad. Adicionalmente, como hemos tratado más arriba, ese jugo se puede someter a operaciones de decolorado y desmineralizado empleando resinas de intercambio iónico y desmineralizantes, para obtener un jarabe azucarado totalmente incoloro, de sabor y olor dulce afrutado, tal como está descrito en el estado del arte (ES2060544A1). No obstante, el proceso para ello, como ya se ha razonado, es costoso, tiene un alto impacto ambiental y da lugar a un producto que ha perdido una parte importante de sus propiedades nutricionales, ya que va exento por completo de los minerales que aporta la algarroba, algunos de ellos de gran importancia como potasio, y va exento también de todos los polifenoles saludables que contiene la algarroba en su origen, avalados por recientes estudios científicos del más alto nivel (véase por ejemplo Int. J. Food Sci. Nutr., 2007, vol. 58 (8), 652-658; Int. J. Mol. Sci. 2016, 17(11), 1875 (1-20)). Nuestro objetivo fue el de encontrar un método de

purificación del jugo que permitiese discriminar entre aquellos componentes moleculares no deseados que le infieren al producto unas propiedades negativas de color, olor y sabor, que queríamos por lo tanto retirar, y aquellos otros componentes moleculares del jugo que sin incidir negativamente en sus propiedades organolépticas, aportan las propiedades nutricionales y saludables deseadas de la algarroba.

Mediante la operación de ultrafiltración por membranas se consigue, primeramente un jugo que está completamente clarificado, es decir ausente de partículas en suspensión. Además, un jugo que ya no es negro, sino que tiene un color amarillo-anaranjado, una vez concentrado similar al de la miel. Adicionalmente, el jugo obtenido ha bajado mucho los tonos de sabor y olor característicos de la algarroba que no gustan, quedando mucho más suave. Sorprendentemente, el análisis químico minucioso de este jugo nos indicó que, además de los carbohidratos y ciclitos, sigue conteniendo una gran parte de compuestos polifenólicos de propiedades saludables.

Preferentemente, el equipo de ultrafiltración por membranas consta, de un depósito de entrada y recepción de jugo recirculado, un depósito de salida del jugo permeado a través de la membrana, y un paso por membrana de tamaño de poro de 1000 dalton (1KDalton). La operación se realiza de forma continua, de tal forma que el volumen de jugo permeado se va reponiendo con jugo virgen en el depósito de entrada. La temperatura de trabajo se sitúa entre los 30-40 °C, de tal forma que, sin degradar los azúcares ni el resto de componentes disueltos en el agua, la fluidez sea máxima y con ello el flujo de permeado.

Tras esta operación de ultrafiltración en membrana, el jugo obtenido posee un color amarillo-anaranjado. Este producto se puede concentrar (evaporar agua) hasta los grados Brix deseados, preferiblemente entre 65-75 Brix, obteniéndose un jarabe color miel apetecible, de cualidades organolépticas agradables, ya que su olor y sabor se han visto muy mejorados con respecto del jugo de partida que daría lugar al jarabe o sirope tradicional de algarroba.

9. Tratamiento con un agente adsorbente.

El tratamiento con ciertos agentes adsorbentes neutros (no resinas catiónicas, aniónicas ni desmineralizantes), del jugo obtenido tras la operación de ultrafiltración en membranas, da lugar a un producto aún más refinado, con tonalidades de color, olor y sabor todavía más suaves y apetecibles. Sorprendentemente, los agentes adsorbentes empleados tienen eficacias muy altas y la capacidad de tratar relaciones muy grandes de volumen de jugo tratado (Ljugo) frente a peso de adsorbente (Kg.adsorbente): Ljugo/Kg.adsorbente. Esta relación es mucho más favorable ahora, de acuerdo a la presente invención, que lo era con el jugo no ultrafiltrado, obteniéndose relaciones incluso de Ljugo/Kg.adsorbente = 100 L/Kg, cuando se ha comprobado que el jugo no ultrafiltrado satura los mismos agente adsorbentes con relaciones incluso menores a 10 L/Kg. Sorprendentemente además, el jugo tratado conserva una parte importante de las propiedades nutricionales y saludables que tiene la algarroba en su origen.

Preferentemente, el jugo obtenido tras la operación de ultrafiltración en membrana de 1KDalton se hizo pasar a través de una columna rellena de carbón activo granular de procedencia vegetal a base de corteza de coco, proceso en el cual todos los carbohidratos, ciclitos (mayoritariamente D-Pinitol) y minerales pasan sin ser retenidos, así como una parte importante de polifenoles, flavonoides, flavanoles glicosilados y taninos hidrolizables, mientras que la parte de las moléculas colorantes de peor sabor y olor que aún permanecían son frenadas por adsorción parcial en la superficie del agente adsorbente, por interacciones electrostáticas débiles de tipo Van-der-Waals. Esta sorprendente afinidad preferencial puede ser atribuida a la particular naturaleza química de las sustancias colorantes de peor sabor y olor presentes en la algarroba, caracterizadas por la presencia en su estructura de anillos aromáticos, así como grupos fenólicos y grupos carboxílicos, capaces todos ellos de interactuar con el adsorbente como hemos comentado. Por ello, el jugo tiene después del paso por la columna rellena de adsorbente, un color amarillo-dorado brillante, que una vez concentrado hasta 65-75 Brix da lugar a un jarabe

dorado muy agradable al paladar, al olfato y a la vista.

La operación se lleva a cabo a una temperatura entre 25-35 °C, ajustando el flujo a través de la columna de tal forma que los tiempos de contacto entre el jugo y el agente adsorbente sean los adecuados, de acuerdo
5 a las recomendaciones del fabricante (cada agente adsorbente neutro de los empleados tiene los suyos).

10. Concentración.

El jugo procedente de las etapas anteriores de ultrafiltración y tratamiento con adsorbentes neutros, el cual se encuentra a entre 24-27 Brix, ha de
10 concentrarse, evaporando agua, hasta 65-75 Brix, que son los valores adecuados para su comercialización. Esta operación ha de llevarse a cabo evitando que el jugo sufra de estrés térmico intenso, cuidando que las temperaturas no excedan de 55-60 °C durante tiempos lo más cortos posible. En el mercado existen multitud de soluciones industriales para este cometido,
15 siendo la que hemos empleado en el transcurso de nuestras investigaciones, un concentrador a vacío de tipo película descendente.

DOCUMENTOS CITADOS

1. Nasar-Abbas, S. M.; Zill-e-Huma; Vu, T-H.; Khan, M. K.; Esbenshade, H.; Jayasena, V. "Carob Kibble: A Bioactive-Rich Food Ingredient".
20 *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2016**, 15 (1), 63-72.
2. ES2060544A1 (Cia. Gral. Del Algarrobo de España, S.A.) y los documentos citados en ella.
3. ES2284381A1 (Cia. Gral. Del Algarrobo de España, S.A.) y los documentos citados en ella.
- 25 4. Özcan, M. M.; Arslan, D.; Gökçalik, H. "Some compositional properties and mineral contents of carob (*Ceratonia siliqua*) fruit, flour and syrup". *Int. J. Food Sci. Nutr.*, 2007, vol. 58 (8), 652-658.
5. Goulas, V.; Evgenios Stylos, E.; Chatziathanasiadou, M. V.;

- Mavromoustakos, T.; Tzakos, A. G. "Functional Components of Carob Fruit: Linking the Chemical and Biological Space". *Int. J. Mol. Sci.* 2016, 17(11), 1875 (1-20)
- 5 6. Sanchez Segado S., Lozano L. J., de Juan García D., Godinez Seoane C., de los Ríos A. P., Hernandez Fernandez F. J. "Life Cycle Assessment Analysis of Ethanol Production from Carob Pod." *Chem. Eng. Trans.* 2010, 21, 613-618
- 10 7. Bhattacharya, P. K.; Agarwal, S.; Gopal, R. "Ultrafiltration of sugar cane juice for recovery of sugar: analysis of flux and retention" *Sep. Pur. Technol.* 2001, Vol. 21 (3), 247-259.
8. Wei, D. S.; Hossain, M.; Saleh, Z. S. "Separation of Polyphenolics and Sugar by Ultrafiltration: Effects of Operating Conditions on Fouling and Diafiltration" *Inter. Scholar. Sci. Res. Innovation* 2007, vol 1 (10), 115-122.
- 15 9. Sotelo-Sancho, J. L.; Ovejero-Escudero, G. "Procesos con fluidos supercríticos" *Anales RSEQ*, Octubre-Diciembre 2003, Nº 4, 15-23

REIVINDICACIONES

1. Un jarabe de sabor y olor agradables, el cual contiene carbohidratos, micronutrientes y polifenoles hidrosolubles refinados naturales de la vaina de algarroba, más concretamente constituido por los siguientes componentes:

Sacarosa: 20-55%

Glucosa: 5-20%

Fructosa: 2-18%

Otros azúcares: 0.3-5%

- 10 Ciclitoles (principalmente D-Pinitol): 6-19%

Potasio: 0.4-3.5%

Compuesto fenólicos (flavonoides, flavanoles glicosilados y taninos hidrolizables): 0.35-4%

Impurezas orgánicas e inorgánicas: 0.3-8%

- 15 2. Un proceso para la obtención del jarabe de sabor y olor agradables, el cual contiene carbohidratos, micronutrientes y polifenoles hidrosolubles refinados naturales de la vaina de algarroba, según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

a) Limpieza de la algarroba, realizada de forma manual y mecánica.

- 20 b) Troceado grueso, en un molino de martillos, ajustado para romper la vaina en pedazos de tamaño tal que es posible separar la vaina de la semilla o garrofín, quedando ésta intacta.

c) Separación de vaina y simiente.

d) Troceado fino, llevando lo trozos de vaina gruesos a un nuevo martillo

troceador que los tritura hasta un nuevo tamaño menor que el obtenido en el troceado grueso, siendo este nuevo tamaño apto para permitir una operación de extracción posterior a dicho troceado fino

5 e) Extracción acuosa de los componentes hidrosolubles de la vaina, con tiempos de contacto bajos, de 30 a 45 minutos.

f) Prensado.

g) Filtrado grueso, empleando tamices dispuestos secuencialmente, desde más de 300 micras, hasta unas 40 micras.

10 h) Ultrafiltración del jugo de la etapa anterior (g) a través de membranas, obteniendo un jugo permeado por poros de tamaño igual o menor que 150 KDalton, que es un producto totalmente limpio de sólidos en suspensión, con una carga de color de menor intensidad que el jugo de la etapa anterior, y de propiedades de olor y sabor agradables.

15 i) Concentración del jugo hasta niveles de 65-75 Brix, para obtener un jarabe comercializable de sabor y olor agradables conteniendo carbohidratos, micronutrientes y polifenoles hidrosolubles refinados naturales de la vaina de algarroba.

3. Proceso para la obtención del jarabe de sabor y olor agradables, según la reivindicación 2, caracterizado porque comprende de forma previa a la etapa de
20 concentración del jugo, una etapa adicional de tratamiento con un agente adsorbente, como carbón activo o resinas neutras, del jugo ultrafiltrado, a fin de mejorar sus propiedades organolépticas.

4. Uso del fruto de la algarroba para la obtención de un jarabe de sabor y olor agradable conteniendo carbohidratos, micronutrientes y polifenoles
25 hidrosolubles refinados naturales de la vaina de algarroba según el procedimiento definido en las reivindicaciones 2 a 3.

FIGURA 1. DIAGRAMA DE PROCESO

